

Best Available Copy

321608/17 SHINETSU CHEM IND KK	A26 G03	SHIE 24.08.77 *J5 4034-362	A(6-AB, 8-D1) G(3-B1).	228
24.08.77-JA-100643 (13.03.79) C081-83/04 C091-03/16 Curable organo:polysiloxane compsn. - contains di:organo:polysiloxane, organo:hydrogen:polysiloxane, alkoxy:silane and platinum (cpd) catalyst				
The compsn. comprises (1) 100 wt. pts. of diorganopoly- siloxane of formula				
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SiO} \begin{pmatrix} \text{R} & & \text{R} \\ & & \\ \text{R} & \text{---} & \text{SiO} \text{---} \text{Si} \text{---} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{R} & & \text{R} \end{pmatrix}_n \text{R}$				
(where R is monovalent satd. hydrocar- bon residue, and n is integer), (2)				
0-100 wt. pts. of organopolysiloxane having (CH ₂ =CH)(R) ₂ SiO _{0.5} unit, R ₂ SiO _{0.5} unit and SiO ₂ unit, (3) organohydrogen polysiloxane having ≥ 3 H atoms per mole- cule, (4) 0.1-5 wt. pts. of alkoxy silane contg. unsatd. radical, (5) 0-500 wt. pts. of filler, and (6) catalytic amt. of Pt (cpd.).				
The compsn. can easily be cured under mild heating in short period, and upon curing strong adhesive force to the substrate can be attained. The Pt cpd. includes Pt black, Pt acid chloride, etc. The amt. of the Pt (cpd.) used is 0.1-50 ppm. in terms of Pt.				
(7pp22)				
J54034362				

公開特許公報

昭54-34362

⑥Int. Cl.²
C 08 L 83/04
C 09 J 3/16

識別記号

③日本分類
25(1) D 81
24(5) B 528

庁内整理番号
6779-4J
6613-4J

④公開 昭和54年(1979)3月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑧硬化性オルガノポリシロキサン組成物

⑦発明者 田中正喜

安中市磯部3-11-20

⑨特願 昭52-100643

⑩出願人 信越化学工業株式会社

⑨出願 昭52(1977)8月24日

東京都千代田区大手町2丁目6

⑦発明者 今井聖

番1号

安中市磯部3-19-1

④代理人 弁理士 山本亮一

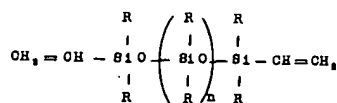
明 細 書

1. 発明の名称

硬化性オルガノポリシロキサン組成物

2. 特許請求の範囲

1. (1) 一般式



(式中のRは脂肪族不飽和結合を有しない置換もしくは非置換の一価炭化水素基、nは正の整数を示す)で表されるシオルガノポリシロキサン100重量部、

(2) (OH₂=OH)(R)₂SiO_n単位と

R₂SiO_n単位とSiO₂単位とからなり、

SiO₂単位に対する(OH₂=OH)(R)₂SiO_n単位とR₂SiO_n単位との和のモル比が0.5

~2.0で、かつ、ビニル基含有率が0.5~3重量部であるオルガノポリシロキサン(式中のRは脂肪族不飽和結合を有しない置換もしくは非置換の一価炭化水素基を示す)0~100重量部、

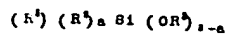
(1) 和配(1)および(2)成分中のビニル基1個あたり、けい素原子に頂結した水素原子を0.7~5個与えるに充分な量の、1分子中に該水素原子を3個以上有するオルガノヘイドロシエンポリシロキサン、

(2) 不飽和基含有アルコキシシラン0.1~5重量部、

(3) 充てん剤0~500重量部、および

(4) 触媒量の白金もしくは白金化合物、からなる硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

2. 和配不飽和基含有アルコキシシランが、一般式



(式中の R^1 は脂肪族二重結合を含む有機基、 R^2 はアルキル基もしくはアリール基、 R^3 はアルキル基またはアルコキシ基置換アルキル基、 a は 0、1 または 2 の数である) で示されるシラン化合物である特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

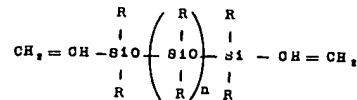
本発明は硬化性オルガノポリシロキサン組成物、特に比較的おだやかな加熱により容易に硬化させることができ、かつ、硬化時各種の材質に対し強固に接合固化するオルガノポリシロキサン組成物に関する。

従来、けい素原子に結合した不飽和基(主としてビニル基)とけい素原子に直結した水素原子との間のいわゆる付加反応を利用した硬化性オルガ

ノポリシロキサン組成物の工程が必要とされることはそれだけコストの上昇をまねき、他方また、対象物の形状材質によつては適用不可能な場合もあるという種々の欠点がある。

本発明は、上記したようなプライマーを使用する必要が全くなく、組成物それ自体が硬化時、被着体に接合固化する性能を備えたいわゆる自己接合性のシリコンゴム組成物を提供しようとするもので、これは

(イ) 一般式



… (1)

(式中の R は脂肪族不飽和結合を有しない置換もしくは非置換の一価炭化水素基、 n は正の整数を示す) で表されるシオルガノポリシロキサン

特開 54-31562 (2)

ノポリシロキサン組成物は公知である。このものは加熱により短時間で硬化させることができ、したがって連続作業的应用が可能であり、また、硬化時副生成物の発生がないほか収縮が小さく、得られる硬化物は耐燃性、電気特性などにすぐれているので多方面に应用されている。

しかしながら、従来公知のこの種のオルガノポリシロキサン組成物は、硬化する際その被着体と被着体との接着性に欠けているという性質を有している。これは型取り母型用などとしての応用には望ましい性質とされるが、注型、充填などによる電気絶縁材料としての応用には致命的欠点とされる。

この被着体との接着性を向上させるには、一般に被着体表面をあらかじめプライマー処理するという方法が広く採用されているが、このプライマー処理の方法には、このプライマー自体が有機溶剤溶液であるため、安全衛生上の問題点があるほ

100 重量部、

(イ) $(OH)_2=OH)(R)_2 SiO_n$ 単位と $R_2 SiO_n$ 単位と SiO_2 単位とからなり、 SiO_2 単位に対する $(CH_2=CH)(R)_2 SiO_n$ 単位と $R_2 SiO_n$ 単位との和のモル比が 0.5 ~ 2.0 で、かつビニル基含有量が 0.5 ~ 3 重量部であるオルガノポリシロキサン(式中の R は脂肪族不飽和結合を有しない置換もしくは非置換の一価炭化水素基を示す) 0 ~ 100 重量部、

(ロ) 前記(イ)および(ウ)成分中のビニル基 1 個あたり、けい素原子に直結した水素原子を 0.7 ~ 5 個与えるに充分な量の、1 分子中に水素原子を 3 個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

(ハ) 不飽和基含有アルコキシシラン 0.1 ~ 5 重量部、

(ニ) 充填剤 0 ~ 500 重量部、および

(ヘ) 触媒量の白金もしくは白金化合物、

からなる硬化性オルガノポリシロキサン組成物に

開するものである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明に使用される(付成分としての)オルガノポリシロキサンは、前記一般式(1)で示されるものであり、式中のRは脂肪族不飽和結合を有しない置換もしくは非置換の一回炭化水素基を表し、これにはメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、シクロヘキシル基、シクロヘプタール基などのシクロアルキル基、およびそれら炭化水素基の炭素原子に結合している水素原子が部分的にヘロゲン原子、シアノ基などで置換した基などが例示される。CのRで示される基は特にすべてメチル基であるかまたはメチル基とフェニル基からなる(メチル基が70モル以上)ことが好ましい。また、式中のBは正の整数を示すが、これはCのオルガノポリシロキサンが25℃において50～1,000,000センチストークス、特に

ることによつて種々の性状の共重合オルガノポリシロキサンが得られるが、本発明においては、 R_1 、 SiO_2 単位と $(OR_2)_2$ 、 SiO_2 単位の和と SiO_2 単位とのモル比が0.5:1～2.0:1であり、かつ、共重合オルガノポリシロキサン中のビニル基含有量が0.5～3.0重量%であるようなものが好ましい。

(付成分を使用して前記した機械的強度の向上等の効果を期待するためには、これを(付成分100重量部あたり10～50重量部配合するといふ。

(付成分としての)オルガノハイドロジエンポリシロキサンは、前記する白金触媒の存在下に、前記(付成分、(付成分中の)ビニル基と付加反応してこの発明の組成物を硬化させ、実用上十分な強度を有するシリコーン硬化物を与えるための不可欠成分とされるものである。このものは1分子中にSi-H結合を3個以上有するものであれば、その分子構造に特に制限はなく、従来製造されてい

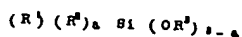
特開54-34362(3)
100～100,000センチストークスの粘度を示すような値であることが望ましい。

(付成分は、必ずしも必須とされる成分ではないが、これを使用した場合には組成物の流動性の向上および硬化物の機械的強度の向上がもたらされる。なお、この(付成分自体は従来公知のものであり、これはたとえばRで示される一回炭化水素基がメチル基である場合であれば(1) $(CH_3)_2$ 、 SiO_2 単位としての $(OR_2)_2$ 、 SiO_2 、 SiO_2 、 $(CH_3)_2$ または $(OR_2)_2$ 、 SiO_2 、(b) R_1 、 SiO_2 単位としての $(CH_3)_2$ 、 SiO_2 、 SiO_2 、または $(CH_3)_2$ 、 SiO_2 、(c) SiO_2 単位としてのけい酸ナトリウム、アルキルシリケート、ポリアルキルシリケートまたは四塩化けい素などを適当に組合せ、酸の存在下に共加水分解縮合させることによりそれら3種のシロキサン単位からなる共重合体として得られる。上記(a)、(b)および(付成分の使用比率を変化させ

るたとえば線状構造、環状構造、分枝鎖状構造の各種のものが使用される。これらのものにおいてけい素原子に結合している有機基は一般にはメチル基であるが、これは主としてメチル基からなり部分的にフェニル基、メチル基以外のアルキル基などであつてもよい。

(付成分の使用量は、これが架橋剤として前記した付加反応により組成物を硬化させる作用を示すことが要求されるため、(付成分および(付成分中の)ビニル基1個あたり、けい素原子に直接した水素原子0.7～5個好ましくは1～2.5個を与えるに充分な量とすることが必要とされる。

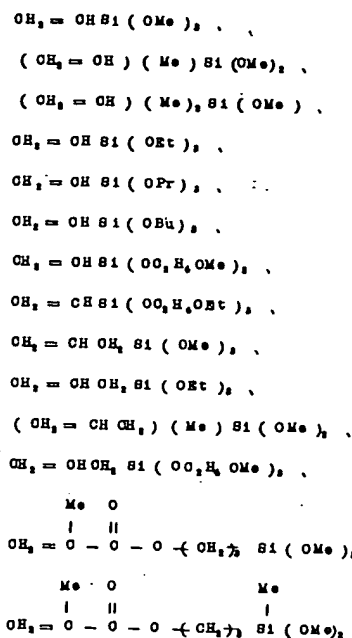
つぎに、(付成分としての)不飽和基含有アルコキシランは、これの添加によつて本発明の目的である自己接着性の効果ももたらされるものであり、きわめて重要とされる成分である。これはたとえ



(式中の R^1 は脂肪族二重結合を含む有機基、 R^2 はアルキル基もしくはアリール基、 R^3 はアルキル基またはアルコキシ基置換アルキル基、 n は 0、1 または 2 の数である) で示されるシラン化合物であつて、 R^1 で示される脂肪族二重結合を含む有機基としてはビニル基、アリール基などのアルケニル基、3-メタクリロキシプロピル基などが、 R^2 で示されるアルキル基もしくはアリール基としてはメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基が、 R^3 で示されるアルキル基またはアルコキシ基置換アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基などのアルコキシ基置換アルキル基が例示される。

このような不飽和基含有アルコキシシランとしてはつぎのようなものが例示される。ただし、以下の記載において Me はメチル基、 Et はエチル

基、 Pr はプロピル基、 Bu はブチル基をそれぞれ表す。



これらの自己接着性付与成分としての付成分は、前記付成分 100 重量部に対して 0.1~5 重量部好ましくは 0.5~3 重量部添加する必要がある、これが少なすぎると自己接着性の性能を得ることができず、逆にこれが多すぎると、硬化物の物性たとえば機械的強度が劣るようになる。

(ii) 成分としての充てん剤は、必要に応じて加えられる成分であるが、これを配合した場合には硬化物が機械的強度、熱伝導性、耐燃性ですぐれた製品となる。このような目的で配合される充てん剤としては、ヒュームシリカ、沈でんシリカ、アルミニウムシリケート、石英粉末、結晶石英粉末、けいそう土、炭酸カルシウム、二酸化チタン、カーボンブラックなどが例示される。もちろん、これにはさらに酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸マグネシウムなどを配合することは差支えない。なお、これら充てん剤の配合量はこれが多量に増えると、組成物の流動性が悪くなるほか、硬化物が硬くてもろ

いものとなるので、これは(i)成分 100 重量部あたり 500 重量部までとすべきである。

(i) 成分としての白金もしくは白金化合物は、(i)および(ii)成分との付加反応を進行させるための触媒として使用されるものであり、これには白金ブラック、塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィンもしくはアルデヒドとのコンプレックス、あるいは塩化白金酸のアルコール変性物が例示される。なお、これらの成分の使用量は所望の硬化速度に応じて適宜増減されるが(i)成分の使用量に対して Pt 量でおおむね 0.1~50 ppm 程度とすればよい。

以上述べた成分のほか、低モジュラス化、低粘度化を目的として比較的分子量のシリコンオイルを添加すること、さらには耐熱性向上剤、難燃化剤、反応制御剤などを必要に応じて加えることは差支えない。

本発明による硬化性オルガノポリシロキサン組

成物は、以上により得られる。硬化の際各成分の割合により比較から、ペースト化がつて、圧延、含浸される。この硬化の際各成分の割合により比較から、ペースト化がつて、圧延、含浸される。この硬化の際各成分の割合により比較から、ペースト化がつて、圧延、含浸される。

(判定基準)

○ :
△ :
× :

実施例

1. な
2. CH
3. CH
4. OH
5. OH
6. (
7. O
8. M

実施例

実施例

成物は、以上述べた各成分を均一に混合することにより得られ、このものは各成分の種類、配合割合により比較的低粘度の流動性にすぐれた組成物から、ペナ状、非流動性のものとして取得される。したがって、この組成物を応用する方法としては、圧延、含浸、充てん、塗布など各種の手段が採用される。この組成物は元とえば80～150℃程度のぬたやかな加熱により短時間で硬化し、その硬化の際各種材質に対して強固に接着固化するという特徴を有するので、テレビジョン高圧回路封止剤、ブラウン管ネックの接着剤、コイル類の絶縁セールド、各種電気回路リード線端末シール剤、プリント回路の防湿、絶縁処置剤、フレキシブルな積層板の接着剤、ブラウン管その他積層ガラス品の防湿、接着剤、医療用器具のシール剤、高温用接着剤などとして、さらにゴム引きクロス、ベント類に広く応用することができる。

つぎに、本発明の実施例をあげる。

(判定基準)

- ：強固に接着固化
 △：接着固化するが接着力がやや弱い
 ×：接着固化せず

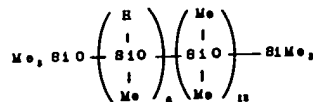
実施例	添 加 剤	100℃ 120分	120℃ 60分
1	な し	×	×
2	$\text{CH}_2=\text{CH} \text{ Si } (\text{OMe})_2$	○	○
3	$\text{CH}_2=\text{CH} \text{ Si } (\text{OEt})_2$	△	○
4	$\text{CH}_2=\text{CH} \text{ Si } (\text{OO}_2\text{H}_2 \text{OMe})_2$	○	○
5	$\text{CH}_2=\text{CH} \text{ CH}_2 \text{ Si } (\text{OMe})_2$	○	○
6	$(\text{CH}_2=\text{CH}) (\text{Me}) \text{ Si } (\text{OMe})_2$	△	○
7	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{O}-\text{O}-(\text{CH}_2)_7 \text{ Si } (\text{OMe})_2 \end{array}$	○	○
8	$\text{Me} \text{ Si } (\text{OMe})_2$	×	×

実施例 2

実施例 1 におけるベース組成物に、添加剤とし

実施例 1

25℃における粘度が1,000センチストークスであり、分子鎖両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖されたジメチルポリシロキサン100電量部、分子式



で示されるメチルヘイドロジェンポリシロキサン5電量部および塩化白金酸の5% (Ptとして) イソプロピルアルコール溶液0.1電量部からなるベース組成物に、下記に示す添加剤をいずれの場合にも1.0電量部添加し、それを2枚のガラス板の間にはさんで加熱硬化(100℃/120分、または120℃/60分)させ、接着固化したかどうかを調べたところ、添加剤の種類に応じそれぞれ下記に示すとりの結果が得られた。ただし、実験番号1および8は比較例を示したものである。

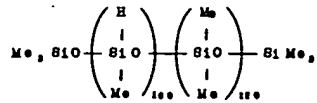
で $\text{OH}_2=\text{CH} \text{ Si } (\text{OMe})_2$ を種々の量で添加したもののについて、実施例 1 と同様にして100℃/120分、または120℃/60分で加熱硬化させて接着固化したかどうかを調べたところ、添加量に応じそれぞれ下記に示すとりの結果が得られた。

実験 号	添 加 量 (電量部)	100℃ 120分	120℃ 60分
9	0.1	△	△
10	0.5	○	○
2 (再掲)	1.0	○	○
11	3.0	○	○
12	5.0	○	○

実施例 3

25℃における粘度が600センチストークスであり、分子鎖両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖されたジメチルポリシロキサン100電量

部、分子式



で示されるメチルヘイドロジエンポリシロキサン
8重量部、平均粒子径5μmの石英粉末100重
量部、実施例1中の実施例7で使したと同様の
添加剤2重量部、および塩化白金酸の5%インプ
ロビルアルコール溶液0.1重量部からなる組成物
を調製し、これを下記の各種の材質の面に付着さ
せ、100℃で2時間加熱して接着固化したかど
うかを調べたところ、それぞれ下記に示すかど
の結果であつた。

ロキサン5重量部、比表面積200m²/gのトリ
メチルクロロシラン処理フュームシリカ20重量
部、塩化白金酸の5%インプロビルアルコール溶
液0.1重量部、およびCH₃=CHSi(OMe)₂ 2重
量部からなる組成物を調製した。これについて実
施例3の実験例13~18と同様にして各種の材
質に対する接着性を調べたところ、いずれの場合
も強固に接着固化した。

代理人 山本 亮
弁理士 山本 亮

実験例

材質の種類

特開昭54-34362 (6)

結果

13	ガラス	○
14	アルミニウム	○
15	軟銅	○
16	ステンレス	○
17	エポキシ樹脂	○
18	フェノール樹脂	○

実験例 4.

25℃における粘度が5,000センチストーク
スであり、分子鎖両末端がビニルジメチルシリル
基で封鎖されたジメチルポリシロキサン90重量
部、(Me)₂(CH₃=CH)SiO₂単位とMe₃SiO₂
単位とSiO₂単位とからなる共重合体(SiO₂単
位に対する(Me)₂(CH₃=CH)SiO₂単位と
Me₃SiO₂単位との和のモル比が1.0であり、ビ
ニル基含有量1.0重量%)10重量部、実施例1
で使したと同様のメチルヘイドロジエンポリシ

手続補正書(自発)

昭和53年11月13日

適

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和52年特許願第100643号

2. 発明の名称

硬化性オルガノポリシロキサン組成物

3. 補正をする者

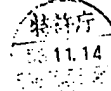
事件との関係 特許出願人

名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

住 所 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地 永井ビル
(電話東京(270) 0858, 0859)

氏名 山本 亮



5. 補正の対象

明細書

6. 補正の内容

1) 明細書第19

し、これを……

り補正する。

「を溶解した。

時間加熱し硬

張り強さ3.5

裂き強さ6.0

なお、これ

せ、100℃

したところ、

が得られた。

2) 第20ページ

補正する。

「実験例

13

21

22

23

24

4) 同ページ末行

「実験例5

25℃にホ

ークスであり

で封鎖された

部、実験例4

SiO₂単位

からなる共重

塩化白金酸の5%

μmの石英粉

とSiO₂単位とSiO₂単位

積部および3

シラン2重量

れをガラス、

5. 補正の対象

明細書

6. 補正の内容

- 1) 明細書第19ページ下第4行～末行の「を調製し、これを……の結果であつた。」を下記のとおり補正する。

「を調製した。このものについて、100℃で2時間加熱し硬化させ、物性を測定したところ引張り強さ35 kg/cm²、伸び率150%および引裂き強さ6.0 kg/cm²であつた。

なお、これを下記の各種の材質の面に付着させ、100℃で2時間加熱して剪断強さを測定したところ、それぞれ下記に示すとおり結果が得られた。」

- 2) 第20ページ第1行～第7行を下記のとおり補正する。

実験No	材質の種類	剪断強さ(kg/cm ²)
13	ガラス	11.0

14	アルミニウム	11.2
15	軟鋼	9.5
16	ステンレス	7.0
17	エポキシ樹脂	10.8
18	フェノール樹脂	11.5

- 3) 第21ページ第5行～第8行の「これについて実……接着固化した。」を下記のとおり補正する。

「このものについて100℃で2時間加熱し硬化させ、物性を測定したところ、引張り強さ45 kg/cm²、伸び率300%、引裂き強さ18 kg/cm²であつた。

なお、これを下記の各種の材質の面に付着させ、100℃で2時間加熱して剪断強さを測定したところ、それぞれ下記に示すとおり結果が得られた。

実験No	材質の種類	剪断強さ(kg/cm ²)
19	ガラス	23.0
20	アルミニウム	18.5

に付着させ、120℃で2時間加熱して接着性を調べたところ、いずれの場合も強固に接着固化した。」

以上

- 4) 同ページ末行の次に実施例5を追加する。

「実施例5

25℃における粘度が80,000センチストークスであり、分子鎖末端がビニルシメチル基で封鎖されたシメチルポリシロキサン90重量部、実施例4で使用したと同様の(Me)₂(CH₂=CH)SiO_{0.5}単位とMe₂SiO_{0.5}単位とSiO₂単位と

からなる共重合体25重量部、平均粒子径が5μmの石英粉末50重量部、Me₂HSiO_{0.5}単位

とSiO₂単位とからなる重合体[Me₂HSiO_{0.5}単位とSiO₂単位とのモル比が2:1である]6重量部および3-メタクリルオキシトリメトキシシラン2重量部からなる組成物を調製した。これをガラス、アルミニウム、エポキシ樹脂の面

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.